

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-113830

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

---

(51)Int.Cl. B41M 5/26 B41J 2/44

---

(21)Application number : 11-296743 (71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 19.10.1999 (72)Inventor : KONDO MASAOKI  
TSUKAHARA HIROSHI

---

(54) PLURAL COLOR LASER MARKING METHOD FOR RESIN COMPOSITION  
AND MOLDED PRODUCT OBTAINED BY THE METHOD.

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laser marking technique for marking a plurality of colors on one body to be emitted and providing marks of characters, pictures, symbols and the like of high grade on the surface of a resin product and also a molded product obtained by the technique.

SOLUTION: A laser marking method is used for emitting laser beams onto a resin composition B containing an adding material A generating the color change and foaming by emitting the laser beams and to be foamed by the emission of the laser beams, and marking is carried out by changing set conditions of

the laser beams used for the marking of the same body to be emitted.

---



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-113830

(P2001-113830A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 4 1 M 5/26		B 4 1 M 5/26	S
B 4 1 J 2/44		B 4 1 J 3/00	Q

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-296743

(22) 出願日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 近藤 正昭

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 塚原 浩

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

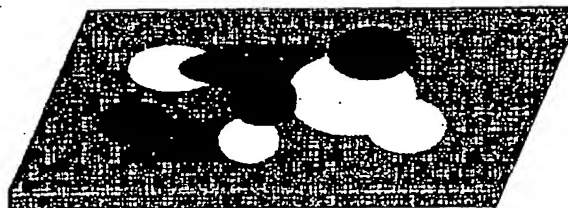
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物への複数色レーザーマーキング法及びそれによって得られた成形品

(57) 【要約】

【課題】 一つの被照射体に複数色のマーキングを行い、樹脂成形品の表面に高品位な文字、絵、記号などのマークを付与するレーザーマーキングの手法及びその手法により得られた成形品を提供すること。

【解決手段】 レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物 (A) を含有させた、レーザー照射で発泡する樹脂組成物 (B) にレーザーを照射するレーザーマーキング法において、同一の被照射体のマーキングに用いるレーザーの設定条件を変えてマーキングする事の特徴とするレーザーマーキング法。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)を含有させた、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)にレーザーを照射するレーザーマーキング法において、同一の被照射体のマーキングに用いるレーザーの設定条件を変えてマーキングする事を特徴とするレーザーマーキング法。

【請求項2】 レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)が、遷移金属化合物、遷移金属単体の内の少なくとも1種類であり、かつ該添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.1~10重量部である請求項1記載のレーザーマーキング法。

【請求項3】 レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)が、酸化鉄、チタン酸化物、コバルト酸化物の内の少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のレーザーマーキング法。

【請求項4】 レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)と共に、カーボンブラックを、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.001~0.03重量部で添加することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項5】 レーザー光として、波長が1064nmのNd:YAGレーザーを使用することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項6】 使用するNd:YAGレーザーの定格出力が、連続モードで1~10Wの範囲にあり、Qスイッチ法を用いてマーキングすることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項7】 レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)がポリアセタール樹脂組成物である事を特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項8】 変更されるレーザーの設定条件が、Qスイッチ、ランプ電流、照射画像のドット密度または線密度、スキャン速度の内の少なくとも1つ以上である請求項1~7のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項9】 使用するNd:YAGレーザーがダイオード励起レーザーであり、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.2重量部以上10重量部以下であり、下記の関係式(1)より導き出されるしきい値Xが、24,000以上となるレーザー設定条件と21,000以下となるレーザー設定条件をそれぞれ少なくとも1つずつを、同一の被照射体のマーキングに用いる事を特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

$$X = A \times B \cdots (1)$$

(但し、ここでAはランプ電流(A)、Bは照射画像のドット密度(dpi)。)

【請求項10】 使用するNd:YAGレーザーがダイオード励起レーザーであり、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.2重量部未満であり、前出の関係式(1)より導き出されるしきい値Xが、70,000以上となるレーザー設定条件と50,000以下となるレーザー設定条件をそれぞれ少なくとも1つずつを、同一の被照射体のマーキングに用いる事を特徴とする請求項1~8のいずれかに記載のレーザーマーキング法。

【請求項11】 請求項1~10のいずれかに記載のレーザーマーキング法でマーキングされた成形品。

【請求項12】 成形品が、光及び光磁気ディスクカートリッジシャッター、計算機やキーボードのキートップ、スキービンディング、メーター文字車、ディスプレイライタ、トランクオープナー、フューエルオープナー、バックル、ファスナー、コールドファスナー、ブラホック、手摺り、自動車用コンビネーションスイッチ部品、エンコーダー部品の中から選ばれる少なくとも1種の成形体である請求項11記載のポリアセタール樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレーザー光を使用し、樹脂成形品の表面に鮮明な文字、絵、記号などのマークを付与するレーザーマーキングの手法により、高品位なマーキングが得られる樹脂成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】樹脂は近年その利用分野が拡大するに伴い、表面に鮮明な文字、絵、記号などのマークが付与された成形体に用途が広がってきている。従来、表面にマーキングを施す手法として、スクリーン印刷、パッド印刷、ホットスタンピング等の方法がある。これらは樹脂表面にインク、箔などを付着させる方法で、その樹脂との密着性、耐摩耗性、耐久性等の要求特性を満足させることが難しい。

【0003】その問題を解決するため、樹脂成形品の表面にレーザーを照射しマーキングを行う方法がある。例えば、特公昭61-11771号公報では、プラスチックに充填剤としてカーボンブラック又はグラファイトを混合しエネルギー線に曝す製造方法が開示されている。また、特公昭62-59663号公報では、エネルギー線を作用させた際に変色可能な充填剤をプラスチック製キー部材の製造方法が、特開昭61-192737号公報では、放射に敏感で、変色を惹起する添加物質を含有する高分子有

機物質のマーキング方法が、特開平5-92657号公報では、カーボンブラックを含有する熱可塑性樹脂組成物からなる成形品の表面にレーザーを照射してマーキングを行うレーザーマーキング方法が、特開平6-297828号公報では、変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有する熱可塑性樹脂組成物成形品の表面にレーザーを照射してマーキングするレーザーマーキング方法が、特開平7-165979号公報では、鉱物性黒色顔料と無機系および/または有機系顔料および/またはポリマー可溶性染料よりなるレーザーマーキング性を有する合成樹脂成形材料が、特開平9-71726号公報では、熱可塑性樹脂と金属酸化物よりなる塗料と顔料・染料よりなるレーザーマーキング性を有する樹脂組成物が、開示されている。しかしいずれのレーザーマーキング法も、単色のマーキングを示すものばかりであり、マーキング画像の自由度という点が不十分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術では困難であった、一つの被照射体に複数色のマーキングを行い、樹脂成形品の表面に高品位な文字、絵、記号などのマークを付与するレーザーマーキングの手法及びその手法により得られた成形品を提供することを目的とする。更に具体的には、マーキング対象の成形品上に、その成形品の色よりも黒い色のマーキングと、より白いマーキング、及びその中間色のマーキングを可能とすることが、本発明の解決しようとする課題である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、樹脂にある特定の添加剤を配合し、かつ単位面積当たりのレーザー照射総エネルギー量を任意に変えて照射することで、元々の成形品の色とは異なる複数の色でのマーキングとなることを見出し、本発明に至った。即ち本発明は、(1)レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)を含有させた、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)にレーザーを照射するレーザーマーキング法において、同一の被照射体のマーキングに用いるレーザーの設定条件を変えてマーキングする事を特徴とするレーザーマーキング法、(2)レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)が、遷移金属化合物、遷移金属単体の内の少なくとも1種類であり、かつ該添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.1~10重量部である上記(1)記載のレーザーマーキング法、

【0006】(3)レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)が、酸化鉄、チタン酸化物、コバルト酸化物の内の少なくとも1種類であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載のレーザ

ーマーキング法、(4)レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)と共に、カーボンブラックを、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.001~0.03重量部で添加することを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、(5)レーザー光として、波長が1064nmのNd:YAGレーザーを使用することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、

【0007】(6)使用するNd:YAGレーザーの定格出力が、連続モードで1~10Wの範囲にあり、Qスイッチ法を用いてマーキングすることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、(7)レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)がポリアセタール樹脂組成物である事を特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、(8)変更されるレーザーの設定条件が、Qスイッチ、ランプ電流、照射画像のドット密度または線密度、スキャン速度の内の少なくとも1つ以上である上記(1)~(7)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、

【0008】(9)使用するNd:YAGレーザーがダイオード励起レーザーであり、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.2重量部以上10重量部以下であり、下記の関係式(1)より導き出されるしきい値Xが、24,000以上となるレーザー設定条件と21,000以下となるレーザー設定条件をそれぞれ少なくとも1つつつを、同一の被照射体のマーキングに用いる事を特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、

$$X = A \times B \cdots (1)$$

(但し、ここでAはランプ電流(A)、Bは照射画像のドット密度(dpi)。)

【0009】(10)使用するNd:YAGレーザーがダイオード励起レーザーであり、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)のトータル添加量が、レーザー照射で発泡する樹脂組成物

(B)100重量部に対し0.2重量部未満であり、前出の関係式(1)より導き出されるしきい値Xが、70,000以上となるレーザー設定条件と50,000以下となるレーザー設定条件をそれぞれ少なくとも1つつつを、同一の被照射体のマーキングに用いる事を特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載のレーザーマーキング法、(11)上記(1)~(10)のいずれかに記載のレーザーマーキング法でマーキングされた成形品、(12)成形品が、光及び光磁気ディスクカートリッジシャッター、計算機やキーボードのキートップ、スキービンディング、メーター文字車、ディスボ

ーザルライター、トランクオープナー、フューエルオープナー、バックル、ファスナー、コールドファスナー、ブラック、手摺り、自動車用コンビネーションスイッチ部品、エンコーダー部品の中から選ばれる少なくとも1種の成形体である上記(11)記載のポリアセタール樹脂成形品、である。

【0010】本発明は、樹脂にレーザー照射により変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)を含有させた樹脂組成物(B)にレーザーを照射するレーザーマーキング法において、同一被照射体のマーキングに用いるレーザーの設定条件を変えてマーキングする事で、照射前の成形体の色調と格段に異なる複数の色調のマーキングができることを見出し、本発明を完成したものである。尚、同一被照射体のマーキングに用いるレーザーの設定条件を変えてマーキングと言うことは、具体的にはQスイッチ、ランプ電流、照射画像のドット密度または線密度、スキャン速度の少なくとも1つ以上を変更することである。そしてこの事は、被照射体における単位面積当たりのレーザー照射総エネルギー量を変えて照射することと同義である。そしてこの同一被照射体におけるレーザー照射は、同一工程内でレーザーの設定条件を変えてマーキングしても、また別の工程でレーザー設定条件を変えてマーキングしても良く、更にこれらの作業はレーザー機器を制御しているパソコンのプログラム変更にて可能なものである。尚、ここで言うランプ電流とは励起光源の電流であり、例えばNd:レーザーではダイオードや、Xe、Ar、Kr等のフラッシュランプが使用される。

【0011】以下、本発明の構成について詳しく説明する。本発明でいうレーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)とは、レーザー光のエネルギーをマトリックスである樹脂組成物(B)よりも優先的に吸収することのできる添加剤である。かつ、レーザー照射後、その添加物(A)自身が化学変化を起こして全く別の物質に変換するメカニズム(以後メカニズム $\alpha$ とする)と、かつ吸収したレーザー光のエネルギーを熱エネルギーに変換し、マトリックスである周囲の樹脂組成物(B)を溶融・熱分解させ、発泡を誘起するメカニズム(以後メカニズム $\beta$ とする)の両方のメカニズムを実現することのできる能力を有する添加剤のことである。

【0012】具体的には、酸化鉄、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタン、チタン酸カリウム、コバルト酸化物等の遷移金属化合物、真鍮の様な遷移金属を含む合金、及び銅(11)のフタロシアニン錯体等の遷移金属錯体である。これらの形状は、樹脂に添加できる形状ならば限定はなく、粉末状でも、ウイスキーの様な繊維状でもよい。これらは顔料として、または剛性や強度向上の為に添加される充填剤の形で使用されても良い。またこれらは1種又は2種以上を併用して用いたり、上記以

外の他の物質との混合物の形で、樹脂に配合させる事ができる。またパール顔料の様に、マイカ等の充填剤表面に酸化チタンをコーティングさせている様な顔料でも良い。この様な遷移金属化合物・合金が変色するメカニズムは未だ良くわかっていないが、照射部の該物質がある割合でレーザー光のエネルギーを吸収し、遷移金属が還元反応を引き起こす為、変色しているものと推定される。

【0013】尚、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタン、チタン酸カリウムのみを配合させた系では、添加後の樹脂組成物の色が白くなってしまうが、適量のカーボンブラックや群青等の他の顔料と併用させると、酸化チタン又はチタン酸カリウムの変色による黒化が可能であるのと同時に、発泡による白化も際立つため、好適である。

【0014】また更により具体的に説明すると、酸化鉄系の顔料を樹脂組成物(B)に配合させると赤茶色に着色されるが、これに比較的低い強度、即ち単位面積当たりのレーザー照射総エネルギー量が低いレーザー光を照射すると、照射部は黒色に変色し黒色系のマーキングができる(メカニズム $\alpha$ )。また逆に比較的高い強度、即ち単位面積当たりのレーザー照射総エネルギー量が高いレーザー光を照射すると、発泡により白色系のマーキングができる(メカニズム $\beta$ )。これら2つのマーキングメカニズムは競争的に生じていると推定される。レーザーの強度によって違いが出る理由は、次のような理由によるものと推定される。即ち、レーザー強度が低い時、樹脂組成物(B)の分解を引き起こすだけのエネルギーが不足し、分解・発泡による白化のメカニズム $\beta$ よりも、変色による黒化のメカニズム $\alpha$ が優先的に起こっていると思われる。一方レーザー強度が高い場合、双方のメカニズムとも起こるが、メカニズム $\alpha$ で生じた変色物質は発泡の際、飛散するかまたは発泡の影響でその色が見えにくくなり、結果、発泡による白化が優先的に視認される様になっていると推定される。尚、それらの中間のレーザー強度にて照射すると、双方のメカニズム( $\alpha$ と $\beta$ )が生じ、中間色のマーキングが可能となる。

【0015】この様なレーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)のトータルでの添加量は、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)100重量部に対し0.1~10重量部であることが望ましい。また添加後の樹脂の安定性・機械的物性やマーキングの鮮明さを考慮すると、添加物(A)のトータルでの添加量は、樹脂組成物(B)100重量部に対し0.1~5重量部であることが更に好ましい。

【0016】なお本発明で言う、レーザー照射で発泡する樹脂組成物(B)とは、カーボンブラック又は、遷移金属化合物を含有させ、レーザー照射した際、容易に照射部にて樹脂の分解・発泡を引き起こす樹脂を言う。具体的には、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ

10

20

30

40

50

エステル樹脂、アクリル樹脂、及びこれらの樹脂とアロイ化したポリスチレン系樹脂である。尚、ここで言うポリスチレン系樹脂とはポリスチレン樹脂、HIPS、ABS樹脂、AS樹脂、変成PPE樹脂、PC/ABS樹脂である。中でも特にポリアセタール樹脂は好適である。これは他樹脂に比べポリアセタール樹脂が熱分解し易く、その際容易に分解ガスを発生するという特徴を持つ樹脂だからである。そしてこの特徴こそが、レーザーマーキングの場合、発泡による鮮明な白色系のマーキングを可能とする利点となる。尚、ここで言うポリアセタール樹脂とは、ホルムアルデヒド単量体、またはその3量体(トリオキサン)もしくは4量体(テトラオキサン)等の環状オリゴマーを原料として製造された、実質的にオキシメチレン単位からなるオキシメチレンホモポリマーに末端安定化を行って得られたポリオキシメチレンホモポリマー、ならびに上記原料と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオール、グリコールのホルマールや、ジグリコールのホルマール等の環状ホルマール等のモノマーから製造された、炭素数2~8のオキシアルキレン単位を0.1~20重量%含有する、オキシメチレン-オキシアルキレンコポリマーを末端安定化処理を行って得られたポリオキシメチレンコポリマー、またはポリオキシメチレンターポリマーを挙げることができる。またコポリマーの形態はブロック、グラフト、ランダム等の何れの形態であっても良くまた分子が鎖状のみならず、分岐、架橋構造を有するものであっても良い。またその重合度に関しても特に制限はない。更に他樹脂とアロイ化されたポリアセタール系樹脂であってもよい。

【0017】また本発明においては、所望に応じて樹脂組成物(B)に通常用いられる公知の顔料を、本願の目的を妨げない範囲で用いることができる。例えば、群青等の無機顔料や、アゾ系、アゾメチン系、メチン系、インダンスロン系、アントラキノン系、ピランスロン系、フラバンスロン系、ベンゼンスロン系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ビルールピロール系、キノフタロン系の有機顔料等が挙げられる。

【0018】本発明においては、これらの顔料の1種又は2種以上を併用して用いる事ができるが、必要とする色調を得るため通常は2種以上の顔料を併用する。顔料のトータル添加量は、樹脂組成物(B)100重量部に対して、0.005~10重量部である。また、添加した後の樹脂の熱安定性及び機械的物性を考慮すると、0.005~5重量部であることが更に好ましい。

【0019】また本発明では、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)と共に、必要とする色調を得るのを損なわない範囲でカーボ

ンブラックを少量添加することができる。カーボンブラックを使用すると、特に発泡による白化のメカニズムβのマーキング性が良くなり、好適である。所望する色調を損なわず、かつ効率的に作用させるための配合率範囲は、樹脂組成物(B)100重量部に対し0.001~0.03重量部である。配合率が0.001重量部以上なのは、これより低いと効果がカーボンブラック添加による効果が認められないからである。また0.03重量部を超えると、マーキングした場合、カーボンブラックによる発泡が優先的になり、また成形品の色も黒くなるため、変色による黒化のメカニズムαが仮に生じてもわかりにくくなってしまふ為である。この様な理由を考慮すると、樹脂組成物(B)100重量部に対し、0.001~0.015重量部が、さらに好ましい。

【0020】本発明におけるレーザー光としては、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物(A)が優先的に吸収し、かつ樹脂組成物(B)があまり吸収しない波長のレーザーでの照射が不可欠である。例えば近赤外領域の波長の光は、配合された遷移金属化合物、遷移金属単体は吸収するが、マトリックスの樹脂はほとんど吸収しないため、本発明の目的である黒色系マーキングと白色系マーキング、及びその中間色マーキングが可能となり好適である。このようなレーザーとして本発明が求める効果を考えると、波長1064nmのNd:YAGレーザーや、波長824nmのAlGaAsレーザー等の半導体レーザーが好ましい。中でも波長1064nmのNd:YAGレーザーは広く市販されており、またQスイッチ、ランプ電流、照射画像のドット密度または線密度、スキャン速度を変えること

で、単位面積当たりの照射総エネルギー量を思い通りにコントロールすることでき、特に好適である。更にマーキング対象が樹脂成形品である場合は、使用するNd:YAGレーザーの定格出力が、連続モードで1~10Wの範囲にあるのが好ましい。尚、レーザー光の発振方式はスキャン式でもマスク式でも構わない。またマーキングされる画像は、一筆書き方式の連続画像でもドット式の画像でも構わない。レーザー光のエネルギー密度は樹脂組成物(B)に対しては1~1,000,000(kW/cm<sup>2</sup>)の範囲で行うことが好ましい。特にエネルギー密度が10,000~80,000(kW/cm<sup>2</sup>)の範囲にあることが、良好なレーザーマーキングを得る上で好ましいので、一般的には瞬間的に高いエネルギー密度を作り出すQスイッチ法を用いたレーザーマーキング方法が使用される。Qスイッチ法によるレーザー光のジャイアントパルス幅は樹脂組成物(B)に対しては3~100(ns)が好適である。特に6~50(ns)が良好なレーザーマーキングを得る上で好ましい。

【0021】本発明の樹脂組成物(B)の成形体として、光及び光磁気ディスクカートリッジシャッター、キ

ートップ（計算機やキーボードのキー）、スキービンディング、メーター文字車、ディスプレイライターの、トランクオープナー、フューエルオープナー、バックル、ファスナー、コールドファスナー、ブラホック、手摺り等が挙げられる。またロットナンバー、バーコードの付与にも使用できる。本発明のポリアセタール樹脂成形体は、電気機器や電子機器の機構部品、自動車部品、その他の機構部品にも好適に用いることができる。またエンコーダーに用いられる回転数検知ディスクの様に、LED等の照射部品からの光を反射させたりさせなかったりすることで、回転数等を検知する部品に使用すると、大幅なコストダウンが期待でき好適である。

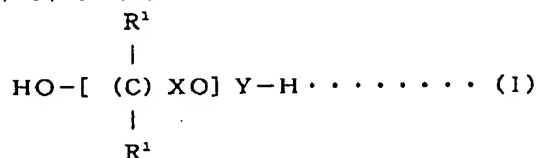
【0022】本発明においては、所望に応じて樹脂に通常用いられる公知の添加剤を、本願の目的を妨げない範囲で用いることができる。例えば、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、顔料、潤滑剤、充填剤等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は添加する種類によっても異なるが、充填剤以外は、概略で樹脂100重量部に対して、各々の添加剤を0.001～5重量部である。

【0023】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の1種又は2種以上を用いることができる。具体的には、例えばn-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサジオールビス-[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、1, 4-ブタンジオールビス-[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、トリエチレングリコールビス-[3-(3-1-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3, 9-ビス[2-(3-(3-1-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-(3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル]オキシアミド等がある。好ましくは、トリエチレングリコールビス-[3-(3-1-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンである。

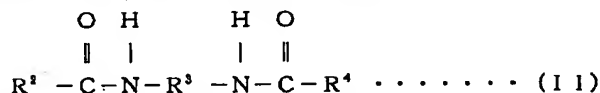
【0024】光安定剤の例としては、ベンゾトリアゾール系及び蔞酸アニリド系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の1種以上を挙げることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。蔞酸アリニド系紫外線吸収剤の例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキサリリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-1-ブチル-2'-エチルオキサリリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキサリリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0025】また、ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アグリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラ

メチル-4-ビペリジル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジロキシ)-エタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジロキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルトリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)ブチル]-4-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2, 2, 6, 6-テトラメチル

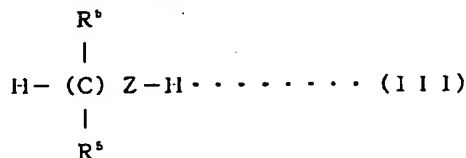


(式中、 $R^1$  は水素、炭素数1~6のアルキル基、置換アルキル基、置換アリル基より選ばれ、各 $R^1$  はそれぞれ同一であっても異なってもよい。また、Xは2~6、Yは1000~20000を表す。) このポリアルキレングリコールは、アルキレンオキシドの開環重合によって得ることができる。アルキレンオキシドの具体的な例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレン※30



(式中、 $R^2$  及び、 $R^4$  は、 $C$ ,  $\sim C_{12}$  のアルキル基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $R^3$  は、 $C$ ,  $\sim C_{12}$  のアルキレン基を示す。)

具体的な例としては、エチレンビスバルミチン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド等、及びエチレン(モノバルミチン酸・モノステアリン酸)アミド、エチレン(モノス



( $R^5$  は、水素、炭素数1~6のアルキル基、置換アリル基より選ばれ、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、Zは10~100000を表す。)

【0030】具体的な例として、エチレン重合体、プロ

※チルビペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールと $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta'$ -テトラメチル-3, 9-[2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン]ジエタノールとの縮合物等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、前述のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、砒酸アニリド系紫外線吸収剤と組み合わせてもよい。

【0026】離型剤の例としては、ポリアルキレングリコール、アミド基を有する脂肪族化合物、ポリオレフィン重合体から選ばれる1種以上を挙げることができる。ポリアルキレングリコールとしては、下記一般式(1)で表されるポリアルキレングリコールを用いることができる。

【0027】  
【化1】

※オキシド、オキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、オキセパンを挙げることができる。これらのポリアルキレングリコールはそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0028】アミド基を有する脂肪族化合物としては、下記一般式(11)で表される脂肪族化合物である。

【化2】

★テアリン酸・モノヘプタデシル酸)アミド等を挙げることができる。これらのアミド基を有する脂肪族化合物は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0029】ポリオレフィン重合体としては、下記一般式(111)で表されるポリオレフィン重合体である。

【化3】

ビレン重合体、ブチレン重合体、エチレン・プロピレン共重合体等が挙げられる。顔料としては、本発明のマーケティングに影響を与えないものであれば特に限定されるものではなく、無機系顔料、有機系顔料、メタリック系顔



料、蛍光顔料等が挙げられる。無機系顔料の具体例は、群青等であり、有機系顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、チオインジゴ系顔料、ジオキサジン系顔料、イソビオランスロン系顔料、インダンスロン系顔料等である。

【0031】潤滑剤としては、シリコン系潤滑剤、エステル系潤滑剤、オレフィン系潤滑剤、ポリテトラフルオロエチレン系潤滑剤等があげられる。充填剤としては、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ウォラストナイト、炭素繊維、タルク、マイカ等の各種補強剤、及び窒化硼素等に代表される核剤が挙げられる。これら、本発明の必須成分の化合物を含む添加剤の添加形態は、粉体であっても熔融状態であっても構わない。また、添加剤単独若しくは、添加剤と樹脂を、熔融・混練する前に予め混合することが本発明の効果に対して好ましく、その予め混合する方法は、公知の手法で適宜選択すれば良く、特に制限するものではない。

【0032】本発明の樹脂組成物を製造する方法は、特に制限するものではない。一般的には、押し出し機を用い、樹脂とここで規定された必須成分の化合物、更に所望ならば、任意成分である添加剤とを熔融・混練することで、本発明の樹脂組成物を製造することができる。この時の押し出し機は、1軸であっても2軸であっても構わない。また、樹脂の重合時に添加剤を加えても構わない。本発明樹脂組成物を成形する方法については特に制限はなく、押し出し成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹き出し成形、発泡成形、インサート成形、アウトサート成形等の公知の成形方法のいずれかによって、成形することができる。

#### 【0033】

【発明の実施の形態】以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】（実施例1-1～10-3、及び比較例1～5-2）ポリアセタール樹脂（旭化成工業（株）製 テナック-C 7520）と、レーザー光を照射することにより変色かつ発泡を引き起こす添加物、及びその他の顔料等を表1に示す割合で配合し、これを射出成形して

10

20

30

40

【0034】全てのレーザーマーキング実験はスキャン式の1064nmの波長のNd:YAGレーザーを使用した【型式：RSM103D、供給者：ロフィン丸紅レーザー（株）】。このレーザーは定格出力が連続モードで3W、レーザー照射のスポットの直径が40μmである機器である。しかし、一般に樹脂にマーキングをする場合はQスイッチを用いて、瞬間的に更に大きなエネルギー密度のレーザーを照射することが普通であり、本実施例でもQスイッチ法を選択した。尚、そのジャイアントパルス幅は、10nsである。尚、今回、マーキング速度は5mm/sに固定した。

【0035】またマーキングした画像は、10mm×10mmの正方形とした。この面積は、背景とマーキングされた領域の明度差の測定を可能にするものであった。この明度差は、色差計（BYK-Gardner社製 color guide 45/0）を用いて明度差測定を行った。明度差は、平板のマーキング部とその周辺の背景とのΔLを測定して値を得た。

【0036】そしてそれぞれの実施例に置いて、表1-1～表1-4に記載した通り、レーザーの設定条件として、Qスイッチ、ランプ電流、ドット密度を変えて複数の色を実現した。例えば実施例1では、同一の被照射体（ポリアセタール樹脂製平板）に5つのレーザー設定条件を、レーザーを制御しているパソコンに入力し、平板の色とは明らかに明度の異なる5つのマーキングを実現した。つまり平板の元々の色よりも白い色（即ち、ΔLが正の値）のマーキング（実施例1-1）と、元々の色よりも黒い色（即ち、ΔLが負の値）のマーキング（実施例1-2）、及びその中間の色合いのマーキング（実施例1-3～1-5）が同じ被照射物の表面上にてできる事が確認された。一方、比較例1では黒化も白化も共に生じず、また比較例2-1～5-2においては、平板の元々の色よりも白い色（即ち、ΔLが正の値）のマーキングはできるものの、黒い色（即ち、ΔLが負の値）のマーキングはできなかった。

【0037】この様に本発明ではレーザー条件のセッティングは、かなり重要なものである。最適なセッティングを施すためには、Qスイッチ、ランプ電流、マーキング画像のドット密度を各サンプル毎に適宜、設定することが必要である事が本発明を遂行する上で新たに判明した。

#### 【0038】

【表1】

表1-1

	配合した添加剤 (括弧内の数字は、テナック-C 7520の100重量部に対する配合量(重量部))	Q5147 (Hz)	ラップ電流 (A)	ドット密度 (dpi)	明度差 $\Delta L$
実施例1-1	M型TiO <sub>2</sub> (0.45) アセチレンブラック (0.01)	20,000	24	2,000	+7.45
実施例1-2	M型TiO <sub>2</sub> (0.45) アセチレンブラック (0.01)	20,000	13	1,000	-3.59
実施例1-3	M型TiO <sub>2</sub> (0.45) アセチレンブラック (0.01)	20,000	24	1,000	+8.25
実施例1-4	M型TiO <sub>2</sub> (0.45) アセチレンブラック (0.01)	20,000	18	1,000	-0.47
実施例1-5	M型TiO <sub>2</sub> (0.45) アセチレンブラック (0.01)	20,000	18	1,000	-2.23
実施例2-1	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 98%以上) (0.3) アセチレンブラック (0.01)	20,000	24	2,000	+11.92
実施例2-2	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.3)	20,000	20	1,000	-1.02
実施例2-3	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.3)	20,000	24	1,000	+5.17
実施例2-4	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.3)	20,000	18	1,000	-0.72
実施例3-1	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60~85%、ZnO 35~40%) (0.3)	20,000	24	1,500	+11.88
実施例3-2	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60~85%、ZnO 35~40%) (0.3)	20,000	19	1,000	-0.82
実施例3-3	井柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60~85%、ZnO 35~40%) (0.3)	20,000	24	1,000	+9.92
実施例4-1	コバ・ル・グ・リ・ン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1)	20,000	24	3,000	+2.88
実施例4-2	コバ・ル・グ・リ・ン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1)	20,000	24	1,500	-4.69
実施例4-3	コバ・ル・グ・リ・ン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1)	20,000	24	1,000	-5.02
実施例4-4	コバ・ル・グ・リ・ン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1)	20,000	24	2,000	-2.03

表1-2

	配合した添加剤 (括弧内の数字は、テナック-C 7520の100重量部に対する配合量 (重量部))	Q/V+	ラップ電流 (A)	ドット密度 (dpi)	明度差 $\Delta L$
実施例5-1	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	24	3,000	+14.08
実施例5-2	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	3,000	18	2,000	+10.42
実施例5-3	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	12	1,000	-11.53
実施例5-4	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	24	1,000	+6.87
実施例5-5	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	14	1,000	-5.21
実施例5-6	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	10	1,000	-2.13
実施例5-7	所収型TiO <sub>2</sub> (2.4) アセチレンブラック (0.005) チタン/ID- (TiO <sub>2</sub> 80~85%, NiO 2~5%, WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.1)	20,000	13	1,000	-7.58

表1-3

実施例	(括弧内の数字は、テナック-C 7520の100重量部に対する配合量 (重量部))	Oxイグ (Hz)	カッパ電流 (A)	ドット密度 (dot)	明度差 $\Delta L$
実施例6-1	配合した添加剤 MFL型TiO <sub>2</sub> (3.0) アセチレンブラック (0.004) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.09) 昇柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.006)	5,000	24	3,000	+3.84
実施例6-2	MFL型TiO <sub>2</sub> (3.0) アセチレンブラック (0.004) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.09) 昇柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.006)	20,000	13	1,000	-16.17
実施例6-3	MFL型TiO <sub>2</sub> (3.0) アセチレンブラック (0.004) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (0.09) 昇柄 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96%以上) (0.006)	20,000	21	1,000	-7.28
実施例7-1	ポリアゾ顔料 (Ciba-Geigy社製 Chromophthal Brown 5R) (0.1) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (2.0)	5,000	24	1,000	+2.49
実施例7-2	ポリアゾ顔料 (Ciba-Geigy社製 Chromophthal Brown 5R) (0.1) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (2.0)	20,000	21	1,000	-6.73
実施例8-1	ポリアゾ顔料 (Ciba-Geigy社製 Chromophthal Brown 5R) (0.1) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (2.0) アセチレンブラック (0.001)	5,000	24	1,000	+3.34
実施例8-2	ポリアゾ顔料 (Ciba-Geigy社製 Chromophthal Brown 5R) (0.1) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (2.0) アセチレンブラック (0.001)	20,000	21	1,000	-5.40
実施例8-3	ポリアゾ顔料 (Ciba-Geigy社製 Chromophthal Brown 5R) (0.1) タナック- (TiO <sub>2</sub> 80~85%、NiO 2~5%、WO <sub>3</sub> 10~15%) (2.0) アセチレンブラック (0.001)	20,000	18	1,000	-2.48

[0041]

[表4]

表1-4

	配合した顔料 (括弧内の数字は、テナック-C 7520の100重量部に対する配合量(重量部))	Qイチ (Hz)	ラジエ (A)	ドット密度 (dpi)	明度差 $\Delta L$
実施例9-1	770772 (Ciba-Geigy社製 40 $\mu$ アイソグリン-GFNP) (0.2) 30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (1.0)	5,000	24	1,000	+12.53
実施例9-2	770772 (Ciba-Geigy社製 40 $\mu$ アイソグリン-GFNP) (0.2) 30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (1.0)	20,000	17	1,000	-5.79
実施例10-1	770772 (Ciba-Geigy社製 40 $\mu$ アイソグリン-GFNP) (0.2) 30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (1.0)	5,000	24	1,000	+16.13
実施例10-2	770772 (Ciba-Geigy社製 40 $\mu$ アイソグリン-GFNP) (0.2) 30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (1.0) アセチレンブラック (0.001)	20,000	18	1,000	-1.62
実施例10-3	770772 (Ciba-Geigy社製 40 $\mu$ アイソグリン-GFNP) (0.2) 30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (1.0) アセチレンブラック (0.001)	20,000	17	1,000	-4.12
比較例1	無添加	何れの条件下でも変化無し。			
比較例2-1	アセチレンブラック (0.2)	5,000	24	1,000	+58.37
比較例2-2	アセチレンブラック (0.2)	黒化する条件無し。			
比較例3-1	群青 (Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> ) (0.25)	5,000	24	3,000	+0.01
比較例3-2	群青 (Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub> ) (0.25)	黒化する条件無し。			
比較例4-1	30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1) アセチレンブラック (0.2)	5,000	24	1,000	+52.37
比較例4-2	30 $\mu$ アイソグリン (組成: CoO, CrO, ZnO, TiO <sub>2</sub> ) (0.1) アセチレンブラック (0.2)	黒化する条件無し。			
比較例5-1	アルミパウダー (0.15)	20,000	24	1,000	+6.01
比較例5-2	アルミパウダー (0.15)	黒化する条件無し。			

【0042】

【発明の効果】本発明は、従来、単色でしかマーキングできなかった樹脂組成物へのレーザーマーキングに対し、複色でのマーキングを提案するものである。その効果は、例えばグラデーションや中間色等様にマーキングの自由度が広がり、しかもそれが実施者の思いのまにできる点にある。本願のレーザーマーキング法を利用

すれば、例えばプリント写真の画像に近い、より高品位なマーキングができる。

【図面の簡単な説明】

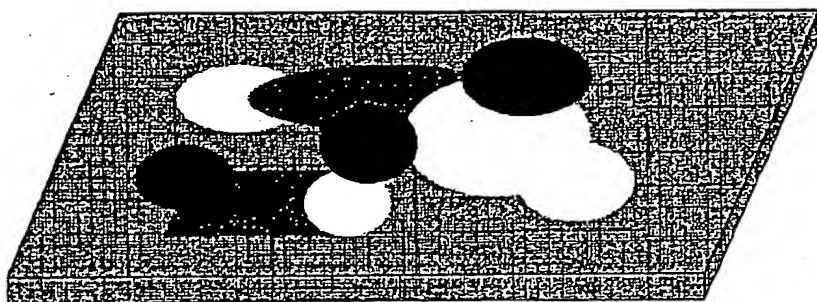
【図1】本発明のレーザーマーキング法により、被照射体の色よりも、黒いマーキングと、白いマーキング、及びその中間色を発現させたレーザーマーキングの一例を示す図である。

(13)

特開2001-113830

【図1】

図1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**